

PRODUCTION OF HIGHLY CONCENTRATED AQUEOUS SOLUTION OF GLYCOLIC ACID

Patent number: JP62077349

Publication date: 1987-04-09

Inventor: IKEDA TETSUMI; SHIMIZUI TSUNEHICO; TAMASHIMA KAZUO; KONO SUSUMU

Applicant: DENKI KAGAKU KOGYO KK

Classification:

- international: *C07C51/367; C07C51/42; C07C59/06; C07C51/347; C07C51/42; C07C59/00;*
(IPC1-7): C07C51/367; C07C51/42; C07C59/06

- european:

Application number: JP19850216256 19851001

Priority number(s): JP19850216256 19851001

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP62077349

PURPOSE:In obtaining the titled compound useful as a detergent for various metals by hydrolyzing monochloroacetic acid as a raw material, to improve concentration, by hydrolyzing the raw material with a specific concentration under a specific condition, removing a precipitated salt through two processes and advantageously desalting the resultant product. **CONSTITUTION:**In an aqueous medium, monochloroacetic acid as a raw material is made into 30-60wt% concentration and hydrolyzed with 0.9-1.5mol, preferably 1.0-1.3mol based on 1mol monochloroacetic acid of an alkali metallic base such as caustic soda, etc., at 70-130 deg.C, preferably 80-120 deg.C. A precipitated salt is removed by filtration by adding a mineral acid or without adding it, 85-95wt% water of the filtrate is concentrated under reduced pressure, the concentrate is incorporated with 2-7 times as much a hydrophilic organic solvent as the concentrate, a precipitated salt is removed, the hydrophilic organic solvent is removed by distillation, then the resultant substance is blended with water to adjust glycolic acid to 50-80wt% concentration and it is desalted by an ion exchange resin, to give the aimed compound.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-77349

⑤ Int. Cl.

C 07 C 59/06
51/367
51/42

識別記号

庁内整理番号

8318-4H

④ 公開 昭和62年(1987)4月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 高濃度グリコール酸水溶液の製造法

⑮ 特 願 昭60-216256

⑯ 出 願 昭60(1985)10月1日

⑰ 発 明 者 池 田 哲 美 町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社中央研究所内
⑰ 発 明 者 清 水 井 恒 彦 町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社中央研究所内
⑰ 発 明 者 玉 島 一 雄 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内
⑰ 発 明 者 河 野 進 茨川市中村1135番地 電気化学工業株式会社茨川工場内
⑰ 出 願 人 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

明 細 書

製造法。

1. 発明の名称

高濃度グリコール酸水溶液の製造法

2. 特許請求の範囲

1. 水媒体中でモノクロル酢酸を加水分解しグリコール酸水溶液を得るにあたり、
- (1) モノクロル酢酸の濃度を30～60重量%とし、アルカリ金属塩基を、モノクロル酢酸に対し0.9～1.5倍量使用し、温度70℃～130℃で加水分解反応を行い、
- (2) 鉍酸を添加または添加せずして、析出している塩を濾過により除去し、濾液の水の85～95%を減圧蒸留により濃縮し、
- (3) これに親水性有機溶媒を2～7倍量加え、析出塩を除去したのち、親水性有機溶媒を蒸留により留去し、
- (4) グリコール酸の濃度が50～80%になるように水を加え調節したのち、イオン交換樹脂により脱塩する、
- ことを特徴とする高濃度グリコール酸水溶液の

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、高濃度グリコール酸水溶液の工業的に有利な製法に関する。

グリコール酸の主な用途は、各種金属の洗浄剤であり、濃度の高い水溶液として流通しており、その組成は、グリコール酸と少量のグリコール酸が重合した重合酸である。

〔従来技術とその欠点〕

現在、グリコール酸は、ホルムアルデヒド、一酸化炭素及び水を酸触媒の存在下、圧力200～300 kg/cm²、温度160～200℃の条件下で製造されている(米国特許第2,152,852号明細書等)。

上記製造法では、反応条件が厳しく設備面での問題があり、数多くの改良法が提案されている。

モノクロル酢酸を原料とする方法は、従来より知られている方法の一つである。モノクロル酢酸を加水分解し、グリコール酸を製造する際、塩基

(NaOH , Na_2CO_3) を使用する方法では、副生する食塩を効率よく、又工業的に操作性よく除去する必要があり、西ドイツ特許公開第 2,812,682 号公報では、濃縮後に、親水性有機溶媒を添加し、食塩を析出させ、除去する方法が提案されている。

また、西ドイツ特許公開第 2,810,975 号公報では、アルカリを使用せずに、温度 150°C で加水分解する方法が提案されている。

さらに、特開昭 57-192332 号公報では、グリコラートイオン、水溶性塩、有機溶剤、及び水をイオン交換樹脂処理することにより、有機溶剤、及び有機溶媒を含む濃度の低いグリコール酸水溶液に分離する方法が提案されており、^実際上はカルボキシメチルセルロース製造時に副生する低濃度のグリコラートイオン、食塩を含む含水アルコールの処理に応用できると記載されている。
〔発明が解決しようとする問題点〕

モノクロル酢酸を原料とする従来技術において、下記のような問題点があつた。

(1) アルカリを使用しない方法は、強酸性、高温

解しグリコール酸水溶液を得るにあたり、

- (1) モノクロル酢酸の濃度を 30～60 重量%とし、アルカリ金属塩基をモノクロル酢酸に対し 0.9～1.5 倍量使用し、温度 70°C ～ 130°C で加水分解反応を行い、
- (2) 鉍酸を添加または添加せずして、析出している塩を濾過により除去し、濾液の水の 85～95% を減圧蒸留により濃縮し、
- (3) これに親水性有機溶媒を 2～7 倍量加え、析出塩を除去したのち、親水性有機溶媒を蒸留により留去し、
- (4) グリコール酸の濃度が 50～80% になるように水を加え調整したのち、イオン交換樹脂により脱塩する、

ことを特徴とする高濃度グリコール酸水溶液の製造法である。

本発明に使用するモノクロル酢酸は、結晶でも水溶液でも使用できる。モノクロル酢酸の加水分解の仕込濃度は、30～60 重量%である。この濃度より低いと反応性が下がり高いと作業性が悪

という厳しい条件下の反応であり設備面、操業性の問題があつた。

(2) アルカリで加水分解する方法では、アルカリの使用量が少ないと反応速度が遅く生産性に問題があり、アルカリを化学量論量付近使用すると濃縮後に親水性有機溶媒を添加し食塩を析出させる際、スラリー濃度が高くなり操業が非常に困難でロスも大きく、食塩が除去し切れず残存するという問題があつた。

(3) 希薄なグリコラートイオンを含む含水有機溶剤をイオン交換樹脂処理により分離する方法は、高濃度の溶液では困難であり、イオン交換樹脂処理後の脱有機溶剤処理の操作や有機溶剤による樹脂の劣化、樹脂のみで脱塩する場合は樹脂の容量が非常に大きくなる等の問題があつた。

本発明はこれらの問題点を解決し、モノクロル酢酸を原料として工業的に有利な高濃度グリコール酸水溶液の製造法を提供するものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、水媒体中でモノクロル酢酸を加水分

くなる。

使用するアルカリ金属塩基としては、特に制限は無いが、好ましくは、カセイソーダ、又は炭酸ソーダである。使用量は、モノクロル酢酸に対し、化学量論量の 0.9～1.5 倍量、好ましくは、1.0～1.3 倍モルである。この範囲よりも少いと、反応速度が遅く、又この範囲より多いと、後工程での塩の除去が困難になる。

反応温度は、 70°C ～ 130°C 、好ましくは 80°C ～ 120°C である。この温度より低いと反応速度が遅く、高いと反応設備に問題がでる。

加水分解液に、グリコール酸とグリコール酸塩が、含まれる場合は、鉍酸により、グリコール酸塩をグリコール酸にする。この操作を行わないと、イオン交換樹脂の使用量が多くなる。使用する鉍酸は、特に制限はないが、塩酸、硫酸が好ましい。次いで、析出する塩を濾過により除去する、この操作を行わないと後工程での塩の濃度が高く、過剰性も悪く、操業的に大きな問題となる。

次いで、85～95%の水を蒸留により除去す

るが、この際温度が高くなると着色等の問題を生じるため、減圧蒸留により濃縮する必要がある。蒸留温度としては、40～80℃が好ましい。これよりも多く水が残ると有機溶媒による塩の析出が悪くなる。

濃縮液に加える親水性有機溶媒としては、アルコールの様に反応する溶媒は使用出来ない以外は、特に制限はなく、たとえば、テトラヒドロフラン、酢酸メチル、アセトン、ジオキサン、などである。使用する量は、濃縮液に対し、2～7倍重量、好ましくは、3～5倍重量である。これより少ないと塩の析出が少なく、多いと蒸留にかかるエネルギーが問題となる。

この有機溶剤を加え析出する塩を除去すると、大部分の塩は、除去出来るが、少量の塩が残存する。

次いで、含まれる有機溶剤を蒸留により除去した後、水を添加し、所定の濃度50～80%に調節したのちイオン交換樹脂により、塩を完全に除去する。これより濃いと粘度により取り扱いにく

(2.9モル)滴下し、グリコール酸塩をグリコール酸とした。

次いで、析出した塩を、遠心分離器により、546.8g(食塩として452.8g)除去した。

析出した食塩を除去した液を、減圧下60℃で蒸留により水1100gを除去し、濃縮液1719.2gを得た。

この濃縮液に対し、アセトンを7700g加え、食塩を析出させ、析出した食塩を遠心分離器により、604.5g(食塩として544g)除去した。

次に、蒸留によりアセトンを留去し、グリコール酸の濃厚溶液、1160gを得た。この濃縮液中のグリコール酸の濃度は、89%(但し、グリコール酸と重合酸の合計濃度)であり、食塩が約0.8%含まれていた。

この濃厚溶液に水を加え、89%の濃度を75%とした。

残存している食塩を除去するために、強酸性イオン交換樹脂アンバーライトIR-120B(オルガノ社製)200ccの樹脂塔及び弱塩基性イ

く、少いと処理後の濃縮が必要となる。使用するイオン交換樹脂には、特に制限がなく、市販のイオン交換樹脂を使用できる。一般的には、強酸性イオン交換樹脂に通液し、次いで弱塩基性交換樹脂に通液することにより、脱塩を行うが、使用方法についても特に制限がなく脱塩が出来る樹脂の組合せであれば制限は無い。

イオン交換樹脂により、処理された液は、高濃度のグリコール酸水溶液である。

[実施例]

5ℓの攪拌器付のガラス製反応器に、80%モノクロル酢酸水溶液1690g(14.3モル)を仕込み、滴下ロートより、50%カセイソーダ1373g(17.2モル)を、滴下し、滴下後反応温度90℃で、9時間反応したところ、モノクロル酢酸は、完全に反応しており、グリコール酸又はグリコール酸塩の収率は、95.2%であり、グリコール酸が、縮合した重合酸が4.8%存在していた。

加水分解後、濃塩酸を滴下ロートより、302g

オン交換樹脂アンバーライトIRA-45(オルガノ社製)350ccの樹脂塔に、空間速度2Hr⁻¹の速度で通液し、その後、100ccの水で水洗し、1450gのグリコール酸水溶液を得た。

得られたグリコール酸の高濃度水溶液を分析したところグリコール酸の濃度は、64.5%、重合酸は、5.3%であつた。又、食塩の濃度は、10ppm以下で実質的にほとんど食塩の存在しない液であつた。

収率は、グリコール酸として86%、グリコールと重合酸を加えると90%であつた。

[発明の効果]

本発明の方法によれば、従来の問題点を解決しかつ工業的に有利に、塩を含まない高濃度グリコール酸が製造できる。

特許出願人 電気化学工業株式会社